



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97117761.9

[43]公开日 1998年3月18日

[11] 公开号 CN 1176173A

[22]申请日 97.8.29

[30]优先权

[32]96.9.3 [33]JP[31]232888/96

[71]申请人 大寰璐化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 三宅 竜太 村井孝明

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 36 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 阻气复合薄膜及其制造方法

[57]摘要

一种阻气复合薄膜,包括底膜层、粘固涂层、无机薄层例如氧化硅层、和含有硅烷偶联剂和阻隔树脂层(例如,偏二氯乙烯系共聚物,乙烯-丙烯共聚物)的涂层。这些层按以上顺序形成在底膜的至少一面上。所说的粘固涂层可由(A)含氯树脂例如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、(B)多异氰酸酯化合物和(C)玻璃化温度为-10℃至20℃并基本上不与组分(B)反应的饱和聚酯树脂。热封合层可形成在涂层或底膜的另一面上。设置无机薄层的此种复合薄膜甚至在蒸锅处理的严酷条件下也能避免其粘性与阻隔性的损失。

## 权 利 要 求 书

1、一种阻气复合薄膜，包括底膜层、在所说的底膜层的至少一面上形成的粘固涂层、在所说的粘固涂层上形成的无机薄层和含有硅烷偶联剂并在  
5 所说无机薄层上形成的阻隔树脂层。

2、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的底膜层包括聚丙烯、聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚酰胺中的任何一种。

3、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的粘固涂层包括(i)一种至少含有含氯树脂的粘固涂料组合物，或(ii)一种含多异氰酸酯化合物和至少一  
10 种选自含氯树脂和饱和聚酯的树脂的粘固涂料组合物。

4、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的粘固涂层包括(A)含氯树脂，(B)多异氰酸酯化合物，和(C)玻璃化温度为 $-10^{\circ}\text{C}$ 至 $20^{\circ}\text{C}$ 并基本上与多异氰酸酯化合物不反应的饱和聚酯树脂。

5、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的含氯树脂是包含至少作  
15 为单体组分的氯乙烯和醋酸乙烯的氯乙烯-醋酸乙烯酯系共聚物。

6、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的多异氰酸酯化合物(B)是一种每分子至少具有二个异氰酸酯基和分子量为 $150 \sim 1000$ 的化合物。

7、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的饱和聚酯树脂(C)是一种具有羟值为0到 $15 \text{ mg KOH/g}$ 或酸值为 $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 的非结晶饱和聚  
20 酯。

8、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的饱和聚酯树脂(C)的数均分子量为 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 。

9、如权利要求3的阻气复合薄膜，其中所说的粘固涂层包含，相对于100份重量的含氯树脂(A)，为 $10 \sim 500$ 份重量的多异氰酸酯化合物(B)和  
25  $1 \sim 50$ 份重量的饱和聚酯树脂(C)。

10、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的粘固涂层包含，相对于100份重量的玻璃化温度为 $25 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 与酸值为 $0 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ 的非晶性的热塑性的含氯树脂(A)，为 $25 \sim 400$ 份重量的每分子具有三个或更多个异  
30 氰酸酯基且分子量为 $150 \sim 1000$ 的多异氰酸酯化合物(B)，和 $2 \sim 50$ 份重量的玻璃化温度为 $0 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 、数均分子量为 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 和羟值为 $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 和酸值为 $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 的非结晶饱和聚酯(C)。

11、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的无机层是用至少一种的选自元素周期表的2A族元素、过渡元素、2B族元素、3B族元素、4B族元素和6B族元素的金属氧化物形成的。

12、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的无机层是用一种选自元素周期表的3B族元素或4B族元素的氧化物形成的。

13、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的无机层具有厚度为100 ~ 5000 埃。

14、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的阻隔树脂层包含偏二氯乙烯系共聚物或乙烯- 乙烯醇共聚物。

15 15、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的硅烷偶联剂具有至少一种选自卤原子、环氧基、氨基、羟基、巯基、羧基、乙烯基和(甲基)丙烯酰基、烷氧基的官能基。

16、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的硅烷偶联剂是由下式所示的化合物，

15 
$$Y - (R)_n - SiX_3$$

式中Y是一选自卤原子、环氧基、氨基、巯基、羧基、乙烯基和(甲基)丙烯酰基的官能基；R代表烷基；和X代表一相同或不同的烷氧基，n为0或1。

17、如权利要求16的阻气复合薄膜，其中所说的由R代表的烷基是C<sub>1</sub>-4亚烷基或C<sub>5</sub>-8环烷基-C<sub>1</sub>-4烷基，所说的环烷基的双键被环氧化，而X是相同或不同的甲氧基或乙氧基。

18、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中相对于100份重量的阻隔树脂，硅烷偶联剂的份数为0.05 ~ 10份重量。

19、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的阻隔树脂层的厚度为25 0.05 ~ 15 μm。

20、如权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的阻隔树脂层的厚度T(μm)与所说的无机层的厚度t(μm)之比(T/t)为0.1 ~ 1500。

21、权利要求1的阻气复合薄膜，其中所说的薄膜包括：

由聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰胺制成的底膜，

30 含有(i)至少含氯树脂，或(ii)多异氰酸酯化合物和或一种含氯树脂或饱和聚酯树脂或两者的粘固涂层，

由金属氧化物组成的并具有透明性的无机层, 和  
包括硅烷偶联剂和或偏二氯乙烯系共聚物或乙烯- 乙烯醇共聚物的阻  
隔树脂层,

所说的各层按此顺序形成在所说的底膜的至少的一面上。

- 5      22、一种包括底膜层、在所说的底膜层的至少一个表面上形成的粘固涂  
层、在粘固涂层上形成的无机氧化物薄层、和在无机氧化物薄层上形成的阻  
隔树脂层的阻气复合薄膜, 其中所说的粘固涂层的弹性模量为  $0.1 \times 10^1$  至  $1 \times 10^3 \text{ N/m m}^2$ .

- 10      23、一种包括底膜层、在所说的底膜层的至少一个表面上形成的粘固涂  
层、在粘固涂层上形成的无机氧化物薄层和在无机氧化物薄层上形成的阻隔  
树脂层的阻气复合薄膜, 其中所说的阻隔树脂层在经  $120^\circ\text{C}$  的 30 分钟的蒸锅  
处理后对底膜层的剥离强度不低于  $100 \text{ g/15mm}$ .

- 15      24、一种如权利要求 23 的阻气复合薄膜, 其中所说的复合薄膜在经  $120^\circ\text{C}$  的 30 分钟的蒸锅处理后具有不高于  $2 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$  的氧气透过率和不高于  $3 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$  的水蒸汽透过率, 条件为底膜层的厚度为  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  和包括粘固涂层、无机层和阻隔树脂层的涂层的厚度为  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ .

- 20      25、一种如权利要求 23 的阻气复合薄膜, 其中所说的复合薄膜在  $25^\circ\text{C}$  具有不高于  $1 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$  的氧气透过率和在  $40^\circ\text{C}$  和  $90\% \text{ R.H.}$  下具有不高于  $3 \text{ g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$  的水蒸汽透过率, 条件为底膜层的厚度为  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  和包括粘固涂层、无机层和阻隔树脂层的涂料层的厚度为  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ .

- 25      26、一种如权利要求 23 的阻气复合薄膜, 其中所说的粘固涂层包括(A)含氯树脂、(B)多异氰酸酯化合物和(C)玻璃化温度为  $-10^\circ\text{C}$  至  $20^\circ\text{C}$  的基本不反应的饱和聚酯树脂, 形成的粘固涂层的树脂组合物的弹性模量为  $1 \times 10^1$  至  $5 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$ .

- 25      27、一种如权利要求 1 的阻气复合薄膜, 其中所说的底膜的另一面或阻隔树脂层表面被聚合物层所覆盖。

28、一种如权利要求 27 的阻气复合薄膜, 其中所说的聚合物层是热封合层。

- 30      29、一种生产阻气复合薄膜的方法, 包括在底膜层的至少一面上, 按以下的顺序形成粘固涂层、无机薄层和含硅烷偶联剂的阻隔树脂层。

30      30、一种如权利要求 29 的生产阻气复合薄膜的方法, 包括在涂层或底层的另一面上形成聚合物层。

## 阻气复合薄膜及其制造方法

- 本发明涉及一种对水蒸汽、氧气及芳香组分具有卓越的阻气性并适于作  
10 为干燥食品的保藏膜、食品蒸锅处理或微波加热用膜、医药制品及精密电子  
器件的包装薄膜、制造气球或热空气球用薄膜和其它应用的薄膜，及其生产  
方法。

- 传统的工艺已建议，可以通过用无机氧化物薄层涂覆底膜来改进底膜的  
阻隔性。此外，被设置在无机氧化物薄层上的树脂层赋予所说的阻气薄膜以  
15 热封合性并保护所说的无机氧化物薄层。

- 例如，日本公开特许申请№.237940/1988(JP - A - 63 - 237940)披露  
一种复合薄膜，它包括一层通过溅涂形成的氧化铟或氧化锡的金属氧化物薄  
层，和一层在其上形成的乙烯-丙烯共聚物或类似物的热封合层。日本公开  
特许申请№.202435/1989(JP - A - 1 - 202435)和日本公开特许申请  
20 №.202436/1989(JP - A - 1 - 202436)披露用于微波加热和食品蒸锅加工的  
包装材料，在该材料中底膜的表面被一层蒸汽淀积的氧化硅层以及一层热封  
合层或保护层所覆盖，所说的热封合层是通过层合聚丙烯薄膜或其他的热封  
合树脂薄膜形成的，而保护层是通过层合一层薄膜或涂布热固性树脂形成  
的。

- 25 然而，在聚合物层是通过挤出层合法形成的情况下，由于在加工过程中  
所产生的热和外力之故而在无机薄层上形成裂纹或缺陷，使薄膜的阻气性大  
大地降低。用于薄膜层合的干层合法也受到层合薄膜或涂布粘合剂期间的  
外力的影响，并因此可能损坏形成在底膜上的无机薄层。在利用涂布工艺在  
无机薄层上形成保护层的的情况下，外部的机械力马上破坏无机薄层而只获  
30 得被大大地降低的阻隔性，没有提及涂层妨碍产生阻隔性。所有的上述薄  
膜，包括通过将偏二氯乙烯系树脂或类似物层合或涂布到被设置在底膜上的  
无机氧化物薄层所制造的薄膜，无机氧化物薄层对底膜的粘合性受到限制。  
此外，当这些薄膜被用作包装材料而受到外部机械力或被暴露在高温/高温  
度的环境下时，不可能期望在长时期内能保持其高的粘合性和阻隔性。尤其

- 5 是,当被暴露在严酷条件下,例如在煮沸过程或蒸锅处理过程(蒸锅处理)时,这些薄膜的粘合性和阻隔性明显地降低。

- 日本公开特许申请№.86539/1996(JP - A - 3 - 86539)披露一种可蒸煮的包装薄膜,它是通过用由多异氰酸酯化合物与饱和聚酯多羟基化合物组成的活性、双组分、可固化树脂组合物涂布底膜表面并在该涂布的表面上形成氧化硅薄层而制成的。在日本公开特许申请№.278946/1991(JP - A - 3 - 278946)中披露一种蒸锅处理用的包装材料,它包括按顺序设置在底层表面上的一层粘固涂层、一层金属氧化物薄层和一层热封合层。日本公开特许申请№.173137/1992(JP - A - 4 - 173137)披露一种对氨和氢气具有良好阻隔性的、用于气球的层合制品,它是通过在薄膜上形成一层双组分、可固化的聚氨酯或类似物的底涂层,在所说的底涂层上设置一层无机氧化物薄层,和用氯乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚酰胺、聚酯或丙烯酸树脂,或用热熔涂料组合物涂覆所说的无机氧化物薄层而制造的。
- 10
- 15

- 日本特许申请出版物№.18395/1996(JP - B - 8 - 18395)披露一种蒸汽淀积薄膜,它包括一底膜,一层形成在底膜上的双组分、可固化的聚氨酯和5 ~ 30%重量氯乙烯-醋酸乙烯共聚物的混合物层,和一层淀积在所说的混合物层上的金属氧化物例如氧化镁的蒸汽淀积层。此文献教导,使用由多羟基化合物组分和多异氰酸酯组分组成的活性双组分可固化的聚氨酯以防止水的透过,和使用氯乙烯-醋酸乙烯共聚物以增大蒸汽淀积层的粘合性。
- 20

- 日本公开特许申请№.131590/1993(JP - A - 5 - 131590)披露一种通过将氧化硅薄膜淀积在底膜的至少一面上,在其上涂布一层具有端氨基的硅烷偶联剂,和在上述的层上层合一层具有酸酐基的树脂层而生产的层合薄膜。日本公开特许申请№.239537/1991(JP - A - 3 - 239537)披露一种层合薄膜,它包括底膜和按以下顺序层合在底膜上的第一层氧化硅的透明层、第二层硅烷偶联剂的透明层、和另一压敏或热敏粘合剂透明层。
- 25

- 30 这些复合薄膜能提高底膜与无机氧化物薄层之间的粘合强度。然而,在正常状态下(即,在薄膜受到蒸锅处理之前)显示高的粘合性和阻隔性的复合薄膜,当它被用作蒸锅处理用的薄膜时却不能保持良好的阻隔性和底膜与无机氧化物薄层之间的粘合性。在蒸锅处理后和在正常状态(蒸锅处理之前)下,这些薄膜不可能将底膜与无机氧化物薄层之间的粘合性和薄膜的阻隔性

5 保持在高标准或水平下。此外，活性双组分可固化树脂组合物的涂布层的粘性往往会引起粘连，造成薄膜收卷或复卷困难。于是，生产率被迫降低。由于多羟基化合物组分和多异氰酸酯化合物是相互反应的，因此所制备的或所用的双组分可固化的聚氨酯不能被重复地使用并且只能在浪费使用底涂层树脂组合物被废弃掉。

10 就更进一步的要求来说，食品、医药制品以及精密电子器件用的包装薄膜需要具有高的透明度以便能看出内容物和有良好的外观。然而，在上述的复合薄膜中，无机薄层粘合性的下降可能还伴有透明度下降。

因此，本发明的目的是提供一种不仅在底膜与无机薄层之间的粘合性得到重大改进、而且在阻隔性方面也得到重大改进的阻气复合薄膜，并且还提  
15 供这种薄膜的制造方法。

本发明的另一个目的是提供一种阻气复合薄膜及其制造方法，该薄膜在底膜与无机薄层之间保持高的粘合性同时也能防止阻隔性的变劣，而且，甚至在当外部机械力例如弯曲或揉皱力作用于薄膜时或当薄膜被暴露于严酷条件下时，即，在由蒸锅处理、微波加热等引起的高温和高湿度的环境下。

20 本发明的再一个目的是提供一种阻气复合薄膜以及制造所说的薄膜的方法。这种阻气复合薄膜不管涂层可能多薄，由于具有高的粘合性和高的阻隔性而能长期保存其中的内容物同时防止其变坏或变质的。

本发明的又一个目的是提供一种在印刷或层合后残余溶剂量大大地减少的阻气复合薄膜及其制造方法。

25 本发明的进一步的目的是提供一种阻气复合薄膜及其制造方法。所说的方法能有效地使用粘固涂料组合物并能确保良好的生产率。

本发明的还有一个目的是提供一种具有高透明度和清楚地见到其内容物并且被用作食品、医药产品、精密电子零件等的包装薄膜的阻气复合薄膜及其制造方法。

30 本发明的发明人已通过深入研究而达到了上述的目的，并发现一种包括一底膜、一层设置在底膜表面的粘固涂层、一层形成在粘固涂层上的无机层、一层通过涂布含硅烷偶联剂的涂布用混合料而在无机层上形成的涂布层的薄膜不仅能提高无机层对底膜的粘合性而且还能提高阻气性，而所说的阻气性并不受外部机械力或高温/高湿环境的影响。本发明是基于以上的发

5 现而完成的。

本发明的阻气复合薄膜是由一底层、一粘固涂层、一无机层、一含有硅烷偶联剂的阻隔层构成的，其中所说的底膜的至少一面按照推荐的顺序用另外的层涂覆。所说的底膜层可用各种聚合物，仅列举几种，如烯烃聚合物、聚酯和聚酰胺来形成。所说的粘固涂层可用，例如，一种至少含有含氯树脂的树脂组合物或一种包括多异氰酸酯化合物、含氯树脂和饱和聚酯树脂的树脂组合物构成。所说的无机层包括，例如，元素周期表的 2A 族元素、过渡元素、2B 族元素、3B 族元素、4B 族元素和 6B 族元素的各种金属单质以及它们的无机化合物。所说阻隔树脂层是通过涂布含硅烷偶联剂(例如，具有至少一个选自卤素原子、环氧基、氨基、羟基、巯基、乙烯基、羧基、(甲基)丙烯酸基以及烷氧基的硅化合物)和阻隔树脂(例如，偏二氯乙烯系共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物)的涂料组合物而形成的。

所说的底膜的另一面(未被上述层覆盖的表面)或阻隔树脂层可被聚合物层例如热封合层覆盖。

本发明的阻气复合薄膜是一种包括，按推荐的顺序，形成在底膜的至少一个面上的粘固涂层、无机氧化物薄层和阻隔树脂层的薄膜。所说的阻气复合薄膜还包括(1)其中粘固涂层的弹性模量为  $0.1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$  的阻气复合薄膜，(2)其中粘固涂层在 120 °C 蒸锅处理 30 分钟后从底膜层剥离的剥离强度不低于 100 g/15mm 的阻气复合薄膜。所说的阻隔树脂层含有硅烷偶联剂。

25 在本说明书中，术语“阻隔树脂层”意指含阻隔树脂的层，在对厚度为 2  $\mu\text{m}$  的薄膜进行测定时，它显示氧气透过率在 25 °C 为不高于 20  $\text{cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$  并且水蒸汽透过率在 40 °C 和 90% R.H. 下为不高于 20  $\text{g/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 。术语“热封合层”包括不仅能通过热封合剂而且也能通过其他的粘合工艺例如脉冲封合、高频粘合和超声粘合的热封合层。

30

#### [底膜层]

作为构成底膜层的聚合物可以列举的有各种成膜聚合物，例如聚烯烃如聚乙烯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、离聚物、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚-4-甲基戊烯-1、等等；聚酯如聚对苯二甲酸亚烷基酯(例如，聚对苯



- 5 二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚苯二甲酸亚烷基酯(例如, 2, 6-苯二甲酸乙二醇酯)、等等; 聚酰胺如尼龙6、尼龙11、尼龙12、尼龙66、尼龙610、尼龙6/66、尼龙66/610、尼龙MXD等等; 聚氯乙烯; 偏二氯乙烯系树脂如聚偏二氯乙烯、偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、偏二氯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等等; 苯乙烯树脂例如聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物等等; 聚乙烯醇; 聚酰胺酰亚胺; 聚酰亚胺; 聚醚酰亚胺; 聚碳酸酯; 聚砒; 聚醚砒; 聚(醚醚酮); 聚丙烯酸酯; 聚苯硫; 聚苯氧; 聚对二甲苯; 聚丙烯腈; 氟树脂如聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、氟乙烯-丙烯共聚物等等; 纤维素聚合物如赛璐玢; 盐酸橡胶; 和含有上述聚合物成分的共聚物。这些聚合物能单独或混合使用。

- 所说的底膜层可以含各种添加剂, 例如, 稳定剂如抗氧化剂、紫外吸收剂、热稳定剂等等; 抗静电剂如阳离子、阴离子、非离子或两性抗静电剂; 成核剂; 烃聚合物如苯乙烯树脂、萘烯树脂、石油树脂、二环戊二烯树脂; 香豆酮(chmarone)树脂如香豆酮-茚树脂、酚醛树脂、松香及其衍生物以及相应的氯化树脂; 增塑剂; 填料; 各种蜡例如高级脂肪酸酰胺、高级脂肪酸或其盐、高级脂肪酸酯、矿物或植物源的天然蜡、合成蜡例如聚乙烯; 微粒润滑剂包括细粉碎的矿物润滑剂例如硅石系粉末和氧化铝系粉末和细粉碎的有机润滑剂例如聚乙烯系粉末和丙烯酸粉末; 以及着色剂。

- 底膜层的透光率可以按需要来选定。从对内容物的充分可见性和包装产品的外观考虑, 在白光下的总透光率一般不低于40%, 优选为不低于60%, 更优选为不低于80%。

- 所说的底膜优选由烯属聚合物(特别是聚丙烯系聚合物), 聚酯(特别是对苯二甲酸亚烷基酯如对苯二甲酸乙二醇酯), 聚酰胺, 苯乙烯聚合物, 乙烯-乙烯醇共聚物, 聚碳酸酯, 聚丙烯腈或类似物制成。其中, 烯属聚合物、聚酯和聚酰胺在透明度、机械强度和包装质量方面尤其符合要求。

作为适于蒸锅处理或微波加热用的食品包装材料来说, 优选的材料包括具有高的透明度、机械强度、包装质量和卓越的耐热性的聚合物, 例如聚丙烯、聚酯、聚酰胺、乙烯-乙烯醇共聚物、聚碳酸酯和聚丙烯腈。作为底膜层的特别优选的聚合物包括聚丙烯、聚酯和聚酰胺。

5 所说的底膜层可以是单层薄膜也可以是包括一层或多层聚合物层的层合薄膜。底膜层的厚度并不是关键性因素并且在考虑所希望的包装质量、机械强度、柔软性等等条件下合适地选定。底膜的厚度一般约为 3 ~ 200  $\mu\text{m}$ 、优选为约 5 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、更优选为约 10 ~ 50  $\mu\text{m}$ (例如, 约 10 ~ 30  $\mu\text{m}$ )。

所说的底膜层能通过常规的成膜工艺包括, 例如, 熔体成型法(如吹胀  
10 法和 T 形模头法)和使用溶液的铸塑法来形成。底膜层可以是未取向的薄膜或是单轴向或双轴向取向薄膜。取向方法包括已知的牵引或拉伸法例如辊牵引或拉伸法、压延牵引或拉伸法、带式牵引或拉伸法、拉幅法、管式牵引或拉伸法或这些方法的结合。所说的牵引或拉伸比可根据希望的薄膜特性审慎地选择。例如, 所说的比率, 在至少一个方向上, 可为约 1.5 ~ 20、优选约  
15 为 2 ~ 15。

所说的底膜层的至少一个面可预先进行表面处理。所说的表面处理包括电晕放电处理、等离子体处理、辉光放电处理、逆向减涂处理、火焰处理、铬酸处理、溶剂处理、表面糙化处理等等。通过在底膜层的表面处理过的面上形成一粘固涂层能得到改进的粘合性。

## 20 [粘固涂层(底涂层)]

本发明的第一个特征是在底膜层与形成在底膜的至少一面上的无机层(特别是透明的无机层)之间插入一层粘固涂层(或底涂层), 由此极大地改进了复合薄膜的阻隔性和底膜层与无机层之间的粘合性。就不损失粘合性、耐蒸煮性(耐蒸锅处理)或其他性能而言, 粘固涂层可由各种树脂例如热塑性树脂  
25 脂、热固性树脂、活性射线固化的或光固化的树脂(例如, 电子束固化树脂, 紫外线固化树脂)及类似物制成。所说的底涂层的典型组分是热塑性树脂例如丙烯酸树脂, 氯乙烯-醋酸乙烯共聚物, 聚乙烯缩丁醛, 聚碳酸酯, 硝基纤维素, 醋酸纤维素和其他的纤维素聚合物, 以及松香改性的马来酸树脂; 热固性树脂例如聚氨酯系树脂, 脲系树脂, 蜜胺系树脂, 脲-蜜胺系树脂和  
30 环氧树脂; 和光固化树脂例如环氧(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。这些树脂可以单独地或以二种或多种树脂的混合物形式使用。

优选的粘固涂层实际上可以是软粘固涂层, 包括(I)一层至少含有(A)含氯树脂的粘固涂层, 和(II)含有(B)多异氰酸酯化合物、和(A)含氯树脂和/或(C)饱和聚酯树脂的粘固涂层。特别优选的粘固涂层可由, 例如, 含氯树脂

- 5 (A)、多异氰酸酯化合物(B)、饱和聚酯树脂(C)和其他成分制成。理想的饱和聚酯树脂(C)是柔软的并与多异氰酸酯化合物基本上不反应的。如果使用与多异氰酸酯化合物(B)反应的聚酯多羟基化合物作为饱和聚酯树脂(C)的话,所得到的薄膜在蒸锅处理后其粘合性和阻气性会在很大的程度上下降。这可能是由于交联反应之故。因此,在本发明中使用柔软的并基本上不反应的饱和聚酯树脂是有利的。当多异氰酸酯化合物(B)和所说的柔软的和饱和聚酯树脂以混合物形式被使用的话,由于含氯树脂(A)之故,粘固涂层的粘连性能得到改进。当然术语“基本上不反应的”应被解释为不产生交联或硬化的产品。对含氯树脂(A)、多异氰酸酯化合物(B)和饱和聚酯树脂(C)的说明如下。

15 [(A)含氯树脂]

所说的含氯树脂,一般说,包括含氯单体的均聚物或共聚物(共聚物由含氯单体与可共聚单体形成),由含氯单体、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯和其他氯化聚烯烃通过接枝共聚产生的接枝共聚物。

- 20 所说的含氯单体包括,仅例举一些,氯乙烯和偏二氯乙烯,能单独或以混合物形式使用。优选的含氯单体是氯乙烯。可共聚的单体包括,例如,烯烃(例如乙烯、丙烯),乙烯基酯(例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯),乙烯基氧化物(如丙烯腈), (甲基)丙烯酸酯(例如  $C_{1-12}$  烷基的丙烯酸酯)和其他。这些可共聚的单体可以单独或混合使用。此外,如果仅添加少量的话,可共聚的羧酸及其衍生物(例如,丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,马来酐,马来酸,马来酸单烷基酯,马来酸二烷基酯,富马酸或其相应于马来酸衍生物的衍生物)可作为可共聚的单体使用。

所说的接枝共聚物包括,例如,通过将氯乙烯(VC)接枝共聚到乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)而产生的接枝共聚物,通过将氯乙烯接枝共聚到聚氨酯而产生的接枝共聚物,等等。

- 30 理想的含氯树脂包括聚(氯乙烯),氯乙烯基共聚物[例如,至少包括氯乙烯和作为单体组分的可共聚单体(特别是醋酸乙烯酯等等)的基于氯乙烯的共聚物(特别是氯乙烯-醋酸乙烯系共聚物)]。优选的含氯树脂还包括包含三种或更多种组分的共聚物。这样的多组分聚合物,除了包括上述二种组分-氯乙烯和可共聚单体外,还包括可聚合的羧酸、它的衍生物(例如,马来酐)或

5 类似物作为第三种组分。

氯乙烯与可共聚单体(例如醋酸乙烯)之比可根据可共聚单体的品种具体选定。例如, 氯乙烯/可共聚单体的比率范围为约 95 / 5 ~ 50 / 50(重量), 优选为约 95 / 5 ~ 65 / 35(重量)。

所说的含氯树脂(A)是基本上与多异氰酸酯化合物不反应的。换句话说, 所说的含氯树脂(A)是与多异氰酸酯化合物(B)不反应的, 或者, 另一种说法是, 甚至在当树脂(A)具有活性氢原子时, 它仅具有低浓度的活性氢原子。含氯树脂的酸值为, 例如, 约 0 ~ 30 mg KOH/g 和优选为约 0 ~ 20 mg KOH/g。所说的酸值是由可聚合的羧酸或其衍生物得出的。

所说的含氯树脂的玻璃化温度一般为约 25 ~ 80 °C(例如, 约 25 ~ 60 °C), 优选为 30 ~ 60 °C 和特别为约 30 ~ 50 °C。

所说的含氯树脂的分子量和聚合度可从对粘合性不产生负面影响的范围内选定。例如, 数均分子量为约  $0.5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ , 优选为约  $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ , 更优选为约  $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 。平均聚合度为约 100 ~ 1000, 优选为约 150 ~ 800, 更优选为约 200 ~ 700(例如, 约 300 ~ 700)。

20 [(B)多异氰酸酯化合物]

就多异氰酸酯化合物而言, 可使用每分子具有至少二个异氰酸酯基的化合物。所说的异氰酸酯化合物的例子是芳族二异氰酸酯包括 2,4 - 甲苯二异氰酸酯, 2,6 - 甲苯二异氰酸酯, 亚苯基二异氰酸酯, 亚二甲苯基二异氰酸酯, 四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯, 二苯基甲烷二异氰酸酯, 联甲苯胺二异氰酸酯, [双(4 - 异氰酸酯 - 3 - 甲基苯基)甲烷], 三苯基甲烷三异氰酸酯和 1,5 - 萘二异氰酸酯; 脂族二异氰酸酯包括 1,4 - 四亚甲基二异氰酸酯, 1,6 - 六亚甲基二异氰酸酯, 三甲基六亚甲基二异氰酸酯, 1,10 - 十亚甲基二异氰酸酯, 赖氨酸二异氰酸酯和 1,3,6 - 六亚甲基三异氰酸酯; 脂环族二异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯, 氢化亚二甲苯基二异氰酸酯和氢化二苯基甲烷二异氰酸酯; 改性多异氰酸酯等等。改性多异氰酸酯包括, 例如, 通过将多异氰酸酯添加到多元醇、二聚物、具有异氰酸酯环的三聚物、脲基甲酸酯改性的多异氰酸酯、脲改性的多异氰酸酯、buret 改性的多异氰酸酯等中等而形成的加合物。一般说, 在加合物中的多元醇包括具有三或更多个羟基的低分子量多羟基化合物, 例如, 甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷和其他

5 的三醇、季戊四醇和其他的四醇。这些多异氰酸酯可以单独或混合使用。

优选的多异氰酸酯化合物包括每分子具有三个或更多个异氰酸酯基的低分子量化合物,例如通过添加 3 摩尔多异氰酸酯化合物(例如二异氰酸酯)到 1 摩尔三羟甲基丙烷而形成的加合物。多异氰酸酯化合物的分子量可在,例如,约 150 ~ 1000、优选为约 300 ~ 1000 的范围内选择。

## 10 [(C)饱和聚酯树脂]

就饱和聚酯树脂而言,可以使用各种通过多羧酸或其酸酐或其低级醇酯与多元醇的缩合得到的聚酯。在缩合反应中还可以使用羟基羧酸。

多羧酸组分包括,例如,苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯三酸、苯四酸和其他芳族羧酸及相应的酸酐;琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、  
15 癸二酸和其他脂族羧酸及相应的酸酐。多羧酸组分实际上可以使用苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和其他芳族二羧酸和相应的酸酐;或己二酸、壬二酸、癸二酸和其他饱和脂族二羧酸。所说的羟基羧酸包括 $\beta$ -羟基丙酸和 $\beta$ -羟基丁酸。

就多元醇而言,可以例举的有乙二醇、丙二醇、亚丙基二醇、1,3-丁  
20 二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇和其他脂族多元醇;二甘醇、三甘醇、四甘醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、聚四亚甲基醚二醇和其他聚亚氧烷基二醇;甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇和其他脂族多元醇;环己烷二醇,氢化双酚 A 和其他脂环族多元醇;双酚 A-烯化氧加合物,例如 2,2-双(4-二羟乙基苯基)丙烷和 2,2-  
25 双(4-二羟丙基苯基)丙烷以及其他芳族多元醇。

为了封闭或端封残余的羟基或羧基,可以使用一元醇或一羧酸作为封闭剂。

理想的聚酯通常是除了均聚(对苯二甲酸亚烷基酯)外的聚酯。实用的聚酯是(C1)非晶体(无定形)聚酯或能溶于有机溶剂的共聚多酯(例如非晶体线  
30 型聚酯或共聚多酯)。这样的聚酯树脂包括,例如,含有由芳族多羧酸诸如对苯二甲酸、苯二甲酸和间苯二甲酸衍生的芳环的聚酯(诸如无油芳族聚酯),和(C2)包括作为软链段的聚(亚烷基醚二醇)单元[例如,聚(四亚甲基醚二醇)单元],和作为硬链段的聚(对苯二甲酸亚烷基酯)单元[例如,聚(对苯二甲酸乙二醇酯)单元,聚(对苯二甲酸丁二醇酯)单元]的热塑性弹性体。所说

5 的饱和聚酯树脂(C1)包括通过用不同的二醇(例如, 二甘醇, 三甘醇和其他软的二醇组分)和/或二羧酸(例如, 苯二甲酸, 间苯二甲酸, 己二酸)部分地取代聚(对苯二甲酸亚烷基酯)的亚烷基二醇和/或对苯二甲酸单元所制备的改性聚酯或共聚多酯(改性的聚(对苯二甲酸亚烷基酯)); 和包含作为主要组分的间苯二甲酸和二醇(例如乙二醇)的间苯二甲酸基聚酯。

10 在与多异氰酸酯一起结合作双组分固化粘合剂的一种组分时, 饱和聚酯与多羟基化合物(聚酯多元醇, 聚醚多元醇、丙烯酸多元醇)是明显不同的。一方面, 构成双组分可固化粘合剂的多羟基化合物通常具有OH值为不大于40 mg KOH / g 以与多异氰酸酯化合物一起进行交联反应。另一方面, 类似于含氯树脂的饱和聚酯基本上与多异氰酸酯化合物不反应。饱和聚酯树脂的  
15 OH值为约0 ~ 15 mg KOH / g, 优选为约0 ~ 10 mg KOH / g, 和更优选为约0 ~ 5 mg KOH / g。饱和聚酯的酸值可以为, 例如, 约0 ~ 10 mg KOH / g, 优选为约0 ~ 7 mg KOH / g 和实际为约0 ~ 5 mg KOH / g。

在本发明中, 为了保持底膜层与无机层之间的粘合性以及高的阻隔性, 不管薄膜是否被暴露于诸如蒸锅处理那样的严酷的条件下, 使用柔软和不反  
20 应的饱和聚酯是有好处的。饱和聚酯树脂的玻璃化温度为约-10℃ ~ 20℃, 优选为约-5℃ ~ 15℃(例如, 约0 ~ 15℃)。所说的玻璃化温度实际上常为约0 ~ 20℃

饱和聚酯的分子量可在不影响粘合性和阻隔性的范围内选择。例如, 数均分子量为约 $0.5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ 、优选为约 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 和更优选  
25 为约 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 。

#### [组分(A)、(B)和(C)的比例]

在包括上述组分(A)、(B)和(C)的粘固涂层中, 每种组分的比例可从不影响粘合性和阻隔性的范围内选择。例如, 所说的比例为, 以相对于100份重量的含氯树脂(A)计, 约10 ~ 500份的重量的多异氰酸酯化合物(B)(优选  
30 约25 ~ 400份重量和更优选为约30 ~ 300份重量), 和约1 ~ 50份重量的饱和聚酯树脂(C)(优选为约2 ~ 50份重量和更优选为约5 ~ 30份重量)。使用包含, 相对于100份重量的含氯树脂(A), 为约30 ~ 200份重量(例如30 ~ 150份重量)的多异氰酸酯化合物(B)和约3 ~ 20份重量(例如5 ~ 20份重量)的饱和聚酯树脂(C)的粘固涂层能保证高的粘合性和阻隔性。

5 饱和聚酯树脂(C)的量通常低于多异氰酸酯化合物(B)的量并且其量为, 例如, 相对于 100 份重的多异氰酸酯化合物(B), 为约 5 ~ 50 份重量, 优选为约 7 ~ 40 份重量和更优选为约 10 ~ 30 份重量。

在包含组分(B)和组分(A)或(C)的粘固涂层中, 相对于 100 份重量的多异  
10 氰酸酯化合物(B)来说, 含氯树脂(A)为约 50 ~ 250 份重量(优选为约 75 ~ 200 份重量)和饱和聚酯树脂(C)为约 5 ~ 50 份重量(优选为约 10 ~ 25 份重量)。

所说的粘固涂层可含有各种添加剂例如包括抗氧剂、紫外吸收剂和热稳定剂的稳定剂, 增塑剂, 填料, 着色剂等等。

所说的粘固涂层(底涂层)的厚度可在既对无机层的粘合性得到改进而又不损及阻隔性的范围内选择, 该范围具体为约 0.01 ~ 5  $\mu\text{m}$ (例如 0.1 ~ 5  $\mu\text{m}$ )  
15 和优选为约 0.1 ~ 1  $\mu\text{m}$ (例如 0.2 ~ 1  $\mu\text{m}$ )。具有厚度约为 0.2 ~ 0.7  $\mu\text{m}$  的粘固涂层在对无机层显示良好的粘合性的同时仍保持阻隔性。

#### [无机层]

本发明的另一特征是用粘固涂层、无机层(特别是透明无机层)和含硅氧烷偶联剂的阻隔树脂层涂覆底膜的表面。这种层的组合不仅大大地提高了底  
20 膜与无机层之间的粘合性而且还大大地提高了阻隔性。所制得的薄膜另外还具有增大的耐沸性和耐蒸锅处理性, 而且, 甚至在当外部机械力作用于薄膜时或当薄膜被暴露于严酷的条件下时, 即, 在由蒸锅处理、微波加热等引起的高温和高湿的环境下也能防止粘合性和阻隔性的下降。而且, 薄膜还显示出高的透明度, 这可能是由于无机层与阻隔层之间高度的相容性之故。甚至  
25 就薄的涂层而言, 也使制得的薄膜具有卓越的阻隔性。此外, 粘固涂层、无机层和涂层的结合减少了在微波炉等加热过程中的微波损失。

形成无机层的无机物质优选为能形成薄的和透明层的无机物质。这样的无机物质包括, 例如, 元素周期表 2A 族元素如铍、镁、钙、锶、钡等等; 过渡元素如钛、锆、钨、钼、钽等等; 2B 族元素如锌等; 3B 族元素如铝、镓、铟、铊等等; 4B 族元素如硅、锗、锡等等; 和 6B 元素硒、碲等等; 以及含有这些元素的无机化合物, 例如氧化物、卤化物、碳化物和氮化物。这些无机物质可以单独或混合使用。

优选的无机物质包括, 特别是, 2A 族元素如镁、钙、钡等等; 过渡元素如钛、锆、钨、钼、钽等等; 2B 族元素如锌; 3B 族元素如铝、铟、铊等等;

- 5 4B 族元素如硅、锡等等；和 6B 元素硒；以及这些元素的氧化物。无机层最优选是由 3B 族或 4B 族元素之一或其氧化物形成的。

在上述的无机物质中，元素的氧化物(例如氧化锡、氧化铝、相应的复合氧化物、氧化硅等等)在透明度和阻隔性方面是非常令人满意的。特别是，氧化硅除了具有上述的特性外还具有更多的好处。它能形成致密层并与构成  
10 含硅烷偶联剂的阻隔树脂层的聚合物具有良好的亲合性。而且，甚至在当施加外部机械力时氧化硅层也不会产生任何的裂纹或缺陷，并且甚至在高温下它显示长时间的阻隔性。当然上述的氧化硅不仅包括一氧化硅和二氧化硅而且也包括由组成式  $\text{SiO}_x$  (式中  $0 < x \leq 2$ ，优选为  $0.8 \leq x \leq 1.5$ ) 表示的含硅的化合物。

- 15 作为微波加热用的包装材料，可以使用低导电率的无机化合物，例如氧化物、卤化物、碳化物、氮化物和其他非导电性物质。优选的非导电性无机物质包括氧化物如氧化硅。

所说的无机层的厚度范围一般可在约 100 ~ 5000 埃( $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ )，优选为约 200 ~ 3000 埃( $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ )和更优选为约 300 ~ 1500 埃( $0.03 \sim$   
20  $0.15 \mu\text{m}$ )。如果厚度少于 100 埃的话，就难于形成均匀的薄层，得到仅仅是  
不充分的阻隔效果和机械强度。厚度超过 5000 埃的无机层无助于大大地改进阻隔性能，反而会导致损及透明度和外观，而且是不经济的。

#### [阻隔树脂层]

- 作为构成涂层的阻隔树脂，可以提及的是具有上述的高阻气性的树脂，  
25 包括偏二氯乙烯基的共聚物、乙烯-氯乙烯共聚物、聚酰胺系聚合物、聚乙烯醇系聚合物、聚丙烯腈系聚合物、聚氨酯系聚合物等等。顺此还要提及的是，随涂层中阻隔树脂的组成不同，某些树脂不显示上述规定的阻隔性。这样树脂的例子是具有较长链段(例如聚烯化氧链段)的热塑性聚氨酯。上述的阻隔树脂可以单独或混合使用。

- 30 优选的阻隔树脂包括偏二氯乙烯基共聚物和乙烯-乙醇共聚物。所说的偏二氯乙烯基共聚物是偏二氯乙烯与其他可共聚单体的共聚物。就可共聚单体来说，可被例举有氯乙烯，醋酸乙烯，巴豆酸，丙烯酸和丙烯酸酯(例如丙烯酸  $\text{C}_1 \sim 8$  烷基酯)例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸



- 5 己酯等等, 丙烯腈, 甲基丙烯腈和甲基丙烯酸和相应于上述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯。在偏二氯乙烯基共聚合物中, 优选的共聚合物是偏二氯乙烯-丙烯腈共聚合物, 偏二氯乙烯-甲基丙烯酸共聚合物, 偏二氯乙烯-丙烯酸酯共聚合物, 偏二氯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚合物, 偏二氯乙烯-醋酸乙烯共聚合物等等。偏二氯乙烯基共聚合物中的偏二氯乙烯的含量一般为约 85 ~ 99 重量%和优选为约 90 ~ 97 重量%。

- 所说的乙烯-乙烯醇共聚合物优选是溶于溶剂的或溶剂可分散的乙烯-乙烯醇共聚合物。乙烯-乙烯醇共聚合物的乙烯含量一般为约 5 ~ 50 mol %, 优选为约 10 ~ 45 mol %, 更优选为约 25 ~ 35 mol %, 其分子量(重均分子量)可为, 例如, 约  $1 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ , 优选为约  $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ , 更优选为约  $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 。皂化度最好不低于 99.5%。这样的溶于溶剂的乙烯-乙烯醇共聚合物是在水或在水与醇的混合溶剂中能溶解和分散的, 并通过涂布获得薄膜。

- 取决于所希望的阻隔性能(例如对氧、水蒸汽、二氧化碳、有机溶剂气体和香味组分如苧烯的阻隔性能)之不同, 阻隔树脂层可包括至少一种或多
- 20 种的上述阻隔树脂(优选为偏二氯乙烯基共聚合物和乙烯-乙烯醇共聚合物)。阻隔树脂层可形成每层含阻隔树脂的复合层的形式。例如, 所说的阻隔树脂涂层可具有包括偏二氯乙烯基共聚合物层和乙烯-乙烯醇共聚合物层的多层结构。阻隔树脂层的阻隔树脂含量为不少于 50 重量%, 优选为约 75 ~ 100 重量%, 和更优选为 90 ~ 100 重量%。

- 25 而且, 阻隔树脂层可含其他的聚合物例如乙烯-醋酸乙烯共聚合物、乙烯-丙烯酸酯共聚合物和其他烯属聚合物; 丙烯酸聚合物; 苯乙烯聚合物; 聚酯; 聚缩醛; 聚醋酸乙烯; 聚氯乙烯; 聚氯乙烯-醋酸乙烯共聚合物; 聚酰胺; 聚氨酯系聚合物; 丙烯腈系聚合物; 聚碳酸酯系聚合物; 氯化聚烯烃; 纤维素聚合物等等。

- 30 如果需要的话, 阻隔树脂层可含添加剂如上述的添加剂, 防粘连剂, 和粘合改进剂如聚乙酰亚胺、多异氰酸酯等等。

#### [硅烷偶联剂]

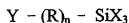
所说的硅烷偶联剂包括各种能促进对无机层、底膜层或阻隔涂层的粘合性的化合物, 例如具有至少一个选自卤原子、环氧基、氨基、羟基、巯基、

5 羧基、乙烯基、和(甲基)丙烯酸基以及烷氧基的硅化合物。

卤原子包括氟、氯、溴和碘原子，实用的是氯原子和溴原子。所说的环氧基可以由通过氧化烃基的不饱和键(例如环戊烯基、环己烯基、环辛烯基或其他的环烯基的不饱和双键)而形成的环氧环，或缩水甘油基的环氧环组成。所说的氨基可用1或2个低级烷基(例如C<sub>1-4</sub>烷基诸如甲基、乙基、丙基、异丙基和丁基)取代。(甲基)丙烯酸基可由(甲基)丙烯酸氧基形成。

就烷氧基而言，作为例子可以提及的是甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、s-丁氧基、叔丁氧基和其他C<sub>1-4</sub>烷氧基。优选的烷氧基包括可水解的烷氧基(特别是甲氧基或乙氧基)。所说的硅化合物具有约1~3个(特别是1或2个)的活性官能基和约1~3个(特别是2或3个)的烷氧基。

硅烷偶联剂的理想例子包括由下式所示的硅化合物：



式中Y为代表一个选自卤原子、环氧基、氨基、巯基、羧基、乙烯基和(甲基)丙烯酸基的官能基；R代表烷基；X代表相同或不同的烷氧基；n代表0或1。

由Y代表的官能基和由X代表的烷氧基与上述的那些相同。

作为由R代表的烷基可以例举的有亚烷基(例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、2,2-二甲基亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基和其他直链或支链C<sub>1-6</sub>亚烷基)，环烯基(例如环戊烯基、环己烯基、环戊烯基、环辛烯基和其他C<sub>4-10</sub>环烯基)，环烯基-烷基(例如环戊烯基-、环己烯基-、环戊烯基-和其他C<sub>4-10</sub>环烯基-C<sub>1-6</sub>烷基)等等。顺便说，环烯基和环烯基-烷基实际上可以通过上述双键的环氧化而形成的基团。优选的烷基R包括C<sub>1-4</sub>亚烷基(特别是C<sub>2-4</sub>亚烷基)和C<sub>5-8</sub>环烯基-C<sub>1-4</sub>烷基(特别是环己烯基-C<sub>2-4</sub>烷基)。

另外在式中，n代表0或1。当Y为乙烯基时，n实际上可为0，而当Y为另一种官能基时，n实际上可为1。

硅烷偶联剂的例子包括：

(I)含卤的硅烷偶联剂(例如2-氯乙基三甲氧基硅烷，2-氯乙基三乙氧基硅烷，3-氯丙基三甲氧基硅烷，3-氯丙基三乙氧基硅烷)，

5 (II)含环氧基的硅烷偶联剂[例如 2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷, 2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷, 3-(3,4-环氧环己基)丙基三甲氧基硅烷, 2-缩水甘油基氧乙基三甲氧基硅烷, 2-缩水甘油基氧乙基三乙氧基硅烷, 3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷, 3-缩水甘油基氧丙基三乙氧基硅烷等等],

10 (III)含氨基的硅烷偶联剂(例如 2-氨基乙基三甲氧基硅烷, 3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 2-[N-(2-氨基乙基)氨基]乙基三甲氧基硅烷, 3-[N-(2-氨基乙基)氨基]丙基三甲氧基硅烷, [3-(2-氨基乙基)氨基]丙基三乙氧基硅烷, 3-[N-(2-氨基乙基)氨基]丙基二甲二氧基硅烷),

15 (IV)含巯基的硅烷偶联剂(例如 2-巯基乙基三甲氧基硅烷, 3-巯基丙基三甲氧基硅烷, 3-巯基丙基三乙氧基硅烷),

(V)含羧基的硅烷偶联剂(例如羧甲基三甲氧基硅烷, 羧甲基三乙氧基硅烷, 2-羧乙基三甲氧基硅烷, 2-羧乙基三乙氧基硅烷, 3-羧丙基三甲氧基硅烷, 3-羧丙基三乙氧基硅烷),

20 (VI)含乙烯基的硅烷偶联剂(例如乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷),

(VII)含(甲基)丙烯酸基的硅烷偶联剂(例如 2-甲基丙烯酸氧乙基三甲氧基硅烷, 2-甲基丙烯酸氧乙基三乙氧基硅烷, 2-丙烯酸氧乙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酸氧丙基三甲氧基硅烷, 3-甲基丙烯酸氧丙基三乙氧基硅烷, 3-丙烯酸氧丙基三甲氧基硅烷)。这些硅烷偶联剂可以单独或混合使用。

30 所说的偶联剂的量可在改进无机层的粘合性的范围内选择并且, 例如, 每 100 份重量的阻隔树脂为约 0.05 ~ 10 份重量(如约 0.1 ~ 10 份重量)、优选为约 0.1 ~ 7 份重量(如约 0.2 ~ 7 份重量)和更优选为约 0.5 ~ 5 份重量(如约 0.5 ~ 3 份重量)的偶联剂。

所说的阻隔树脂层的厚度可在对薄膜特性不产生负面影响的范围中选择, 并且可以为, 例如, 约 0.05 ~ 15  $\mu\text{m}$ , 优选为约 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$ (如 0.2 ~ 7  $\mu\text{m}$ ), 更优选为约 0.25 ~ 5  $\mu\text{m}$ (例如 0.3 ~ 3  $\mu\text{m}$ )。如果涂层薄于 0.05  $\mu\text{m}$  的话, 它就很难赋予理想的阻隔性。涂层厚于 15  $\mu\text{m}$  对阻隔性不会有更大的改

5 进,反而变得不经济。

阻隔树脂层对无机层的厚度比可按需选择,但是应该指出此比率对阻隔性有影响。为了提供高的阻气性和耐化学剂性或耐物理作用,此比率  $T/t$ , 即,阻隔树脂层的厚度  $T(\mu\text{m})$ 与无机层的厚度  $t(\mu\text{m})$ 之比,可以为,例如,约  $0.1 \sim 1500$ , 优选  $0.5 \sim 500$ (如约  $0.5 \sim 60$ , 优选为约  $1 \sim 200$ ), 10 选为约  $1 \sim 100$ 。在许多情况下,优选的比率为约  $2 \sim 50$ (如约  $5 \sim 50$ )。若厚度偏离上述范围的话,就难于获得高的阻气性。如果上述的比率小于  $0.1$  的话,无机层易被外部力所破坏。另一方面,如果薄膜超过  $1500$  的比率的话,对阻隔性不会有更大的改进,反而变得不经济。

#### [阻气复合薄膜的特性]

15 本发明的阻气复合薄膜的特性之一在于它包含软的粘固涂层。即,本发明的阻气复合薄膜另外包括一按顺序含有形成在底膜层的至少一面上的一软的粘固涂层(它具有的弹性模量为  $0.1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ ), 一无机氧化物薄层和一阻隔树脂层的阻气复合薄膜。优选的粘固涂层具有的弹性模量为约  $0.5 \times 10^1 \sim 7 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$ , 特别为约  $1 \times 10^1 \sim 5 \times 10^2 \text{ N/mm}^2$ 。一 20 般说,所说的阻隔树脂层含有硅烷偶联剂。

本发明的阻气复合薄膜的另一特性在于甚至在严酷的条件例如在蒸锅处理的条件下所说的薄膜显示高的粘合性和高的阻气性。这样的复合薄膜包括一阻气复合薄膜,该阻气复合薄膜按顺序包括形成在底膜层的至少一面上的粘固涂层、无机氧化物薄层和阻隔树脂层,其中在  $120^\circ\text{C}$  的高温下经 30 25 分钟的蒸锅处理后阻隔树脂层从底膜层剥离的剥离强度不低于  $100 \text{ g/15 mm}$ (如  $100 \sim 500 \text{ g/15 mm}$ )。所说的阻隔树脂层通常含有硅烷偶联剂。阻隔树脂层从底膜层剥离的理想的剥离强度为约  $150 \sim 450 \text{ g/15 mm}$ , 特别为约  $200 \sim 400 \text{ g/15 mm}$ 。

这些复合薄膜具有良好的阻气性。以下所示的是在  $120^\circ\text{C}$  下经 30 分钟 30 的蒸锅处理后测定的复合薄膜的氧气透过率和水蒸汽透过率,所说的复合薄膜包括一厚度为  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  的底层和一厚度为  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ (例如为约  $1 \sim 3 \mu\text{m}$ )的由粘固涂层、无机层和阻隔树脂层组成的涂层。

氧气透过率(在  $25^\circ\text{C}$ ): 约  $2 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ .或以下(例如  $0.01 \sim 1.5 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ .), 优选为约  $1.5 \text{ cc/m}^2 \cdot 24\text{hr}$ .或以下(例如  $0.01 \sim 1.5$

5 cc/m<sup>2</sup> · 24hr.)和更优选为约 1 cc/m<sup>2</sup> · 24hr.或以下(例如 0.01 ~ 1 cc/m<sup>2</sup> · 24hr.).

水蒸汽透速率(在 40 ℃, 90% R.H.): 约 3 g/m<sup>2</sup> · 24hr.或以下(例如 0.01 ~ 2.8 g/m<sup>2</sup> · 24hr.), 优选为约 2.5 g/m<sup>2</sup> · 24hr.或以下(例如 0.01 ~ 2.5 g/m<sup>2</sup> · 24hr.)和更优选为约 2 g/m<sup>2</sup> · 24hr.或以下(例如 0.01 ~ 2.0 g/m<sup>2</sup> · 24hr.).

在通常状态(蒸锅处理前), 相同组成的薄膜[底膜层: 10 ~ 30 μm, 覆盖或涂布层(粘固涂层/无机层/阻隔树脂涂层): 0.5 ~ 5 μm(例如为约 1 ~ 3 μm)]显示的氧气透速率和水蒸汽透速率如下。

氧气透速率(在 25 ℃): 约 1 cc/m<sup>2</sup> · 24hr.或以下(例如 0.01 ~ 1 cc/m<sup>2</sup> · 24hr.), 优选为约 0.01 ~ 0.5 cc/m<sup>2</sup> · 24hr.或以下。

水蒸汽透速率(40 ℃, 90% R.H.): 约 3 g/m<sup>2</sup> · 24hr.或以下(例如 0.01 ~ 2 g/m<sup>2</sup> · 24hr.), 优选为 0.01 ~ 1.5 g/m<sup>2</sup> · 24hr.或以下。

#### [聚合物层]

当底膜层的一面设置粘固涂层、无机层和阻隔树脂层(涂布层)时, 为了其预定的用途底膜的另一面(未涂布表面)或阻隔树脂层的表面可以用聚合物涂覆以赋予复合薄膜以印刷性、粘合性或其他性质。所说的聚合物层可以是透明或不透明的。理想的聚合物层包括用于简单生产包的热封合层。

形成热封合层的聚合物包括可热粘合的聚合物, 例如烯属聚合物, 醋酸乙烯-氯乙烯共聚物, 聚酯, 聚酰胺和橡胶系聚合物。这些可热粘合的聚合物能单独或混合使用。

可热粘合的烯属聚合物包括, 例如, 包括低密度和线型低密度聚乙烯的聚乙烯, 乙烯-丁烯-1共聚物, 乙烯-(4-甲基戊烯-1)共聚物, 乙烯-己烯-1共聚物, 乙烯-醋酸乙烯共聚物, 乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物, 乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物, 离聚物, 聚丙烯, 聚丙烯-丁烯-1共聚物, 乙烯-丙烯共聚物, 乙烯-丙烯-丁烯-1共聚物, 乙烯-丙烯-二烯共聚物, 和改性聚烯烃如马来酐改性的聚乙烯、马来酐改性的聚丙烯。优选的烯属聚合物包括聚乙烯, 乙烯-醋酸乙烯共聚物, 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物, 无定形聚烯烃(例如无定形聚丙烯), 乙烯-丙烯共聚物等等。当通过层合法形成热封合层时, 优选的可热粘合的薄膜包括未取向或未拉伸的聚丙烯薄膜

- 5 和未取向的或未拉伸的乙烯-丙烯共聚合物薄膜。

可热粘合的聚酯包括含脂族二醇和脂族二羧酸的脂族聚酯。可热粘合的聚酰胺包括,例如,尼龙 11, 尼龙 12 和尼龙 6/12。橡胶系聚合物包括,例如,丁基橡胶,异丁烯橡胶,氯丁二烯橡胶,苯乙烯-丙烯腈共聚合物,苯乙烯-丁二烯共聚合物,苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚合物(三元共聚合物)等等。

- 10 热封合层的厚度可以自由地选择,例如,根据包装薄膜的预定用途从约 3 ~ 100  $\mu\text{m}$  的范围中选择。当热封合层是由薄膜层合法提供时,所说的厚度例如为约 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  并且优选为约 30 ~ 80  $\mu\text{m}$ 。

热封合层必须被设置在底膜层或阻隔树脂层的表面的预定位置上,例如在热封合位置上。可部分或全部覆盖底膜层或阻隔树脂层的热封合层实际上

- 15 可以在整个的表面上形成。

如果需要的话,热封合层可含上述的添加剂。

#### [阻气复合薄膜产品]

本发明的阻气复合薄膜是通过按以下的顺序用粘固涂层、无机层、含偶联剂的阻隔树脂层涂覆底膜的至少一个表面而制得的。

- 20 本发明的另一种阻气复合薄膜可通过在底膜的另一面上或在阻隔树脂层的表面上形成聚合物层如热封合层来制备。作为说明,阻气复合薄膜可根据以下的方法来生产:

(I)一种按顺序用粘固涂层、无机层、含偶联剂的阻隔树脂层、和聚合物涂层例如热封合层涂覆底膜的至少一个表面的方法;

- 25 (II)一种包括按顺序用粘固涂层、无机层、含硅烷偶联剂的阻隔树脂层涂覆底膜的一个表面,并用聚合物涂层例如热封合层涂覆底膜的另一个表面的方法;或

- (III)一种包括按顺序用粘固涂层、无机层、含硅烷偶联剂的阻隔树脂层、和聚合物涂层例如热封合层涂覆底膜的一个表面,并也用聚合物涂层例如热封合层涂覆底膜的另一个表面的方法。

30 对形成粘固涂层的方法没有特别的规定。例如,一种形成粘固涂层的方法包括以下步骤:通过惯用的方法例如辊涂、轮转凹印、逆辊涂、喷涂,涂布有机或水性的含粘固涂料组分的涂料组合物(例如含粘固涂料组分(A)、(B)和(C)、以及溶剂的粘固涂料组合物),和干燥或固化已涂布的层。在光固化

- 5 树脂涂料的情况下, 固化可通过活性射线来进行。涂料组合物可以是溶液或分散体。作为溶剂, 可提及的有, 例如, 己烷、环己烷、苯、甲苯和其他的烃、醋酸乙酯、醋酸丁酯和其他的酯、丙酮、甲乙酮和其他的酮、四氢呋喃和其他的醚、以及这些溶剂的混合溶剂。

- 10 不同于由多异氰酸酯与多羟基化合物组成的双组分可固化的粘合剂, 包括组分(A)、(B)和(C)的粘固涂层不是粘性的并且显示出高的抗粘连性。因此, 甚至当粘固涂层是通过涂布形成时, 薄膜也能顺利平稳地进行收卷和复卷, 由此使复合薄膜的生产率提高。

- 所说的无机层可以使用惯用的方法用无机物质覆盖粘固涂层的表面来形成, 所说的惯用方法包括物理法(例如真空蒸汽沉积法、活性蒸汽沉积法、15 溅涂法、活性溅涂法、离子涂法、活性离子涂法等等)和化学法(例如 CVD、等 离子 CVD 法和激光 CVD 法)。所说的无机层实际上可以用物理法诸如蒸汽沉积法而形成在底膜层的任何一面或二面上的。作为说明, 薄膜能通过蒸汽沉积法形成: 提供带有粘固涂层的底膜卷, 并拉出薄膜, 在减压为约  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  托下将其送入到向上卷的真空沉积装置中, 并通过在由电子束、20 高频感应加热、电阻加热或其他方法提供的加热下蒸发无机化合物, 由此连续地淀积无机化合物。

阻隔树脂可以通过将含硅烷偶联剂和阻隔树脂的涂料组合物涂布到无机层的表面来提供。所说的涂料组合物可通过正确选择溶剂、考虑硅烷偶联剂和阻隔树脂的种类来获得。涂料组合物可以是溶剂或分散体形式。

- 25 对于具体的实例来说, 含偏二氯乙烯共聚物的涂料溶液用的溶剂可根据偏二氯乙烯系共聚物的种类选择, 例如, 选自酮类如丙酮、甲乙酮和环己酮; 醚类如二噁烷、二乙基醚和四氢呋喃; 芳族烃如苯、甲苯和二甲苯; 酯类如醋酸乙酯和醋酸丁酯; 酰胺类如二甲基甲酰胺; 以及它们的混合物。所说的分散体一般可在市场以 O/W 乳液形式购到。

- 30 含乙烯-乙烯醇共聚物的涂料组合物可用由水和醇组成的混合溶剂制备。就醇类而言, 可例举的是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、环己醇等等。

涂料组合物可含上述的添加剂。为了改进涂布性, 涂料组合物可含惯用的添加剂如消泡剂和流变改进剂(例如粘度调节剂)。

可以对无机层不产生裂纹的任何惯用方式涂布, 例如, 空气刀涂、辊

- 5 涂、轮转四印、刮涂、浸涂、喷涂和其他涂布法来涂布。阻隔树脂涂层可以通过涂布涂料组合物和干燥此涂层，例如在约 50 ~ 150 °C 下干燥来形成。

与是否存在热封合层无关，如果需要的话，阻隔树脂涂层的表面可以进行如底膜层部分中所述的表面处理。反之，在没有表面处理的情况下表面可被部分或全部设置聚合物层(例如粘合层，保护层)。

- 10 可以通过惯用的方法例如涂布或层合法形成聚合物层。热封合层可以根据热粘合聚合物的种类通过惯用的方法诸如干层合法、挤压层合法或涂布法来形成。

另外，可以根据薄膜的品种和用途，在本发明的阻气复合薄膜上形成各种涂层或层合层。这样的层包括润滑层、抗静电层、装饰印刷薄膜层和增强

- 15 层如尼龙薄膜。

本发明的阻气复合薄膜不仅在无机层对底膜层的粘合性方面，而且还在阻隔性方面显示出明显的改进。还有，甚至在在外部机械力或在蒸锅处理或微波加热期间的严酷条件下，复合薄膜仍显示出良好的阻隔性。甚至在当涂层极薄而仍能保证上述的高阻气性时，该复合薄膜是高度透明的，以至能清

- 20 楚地看出其内容物。所说的复合薄膜适用作包装材料或用于生产气球包括气球和热空气球。这样的包装材料适用于包装微波烹制的美食、蒸锅加工的美食、冷冻食物、微波消毒、气味阻隔层、医药产品、精密电子器件等等。当用作食品包装时，薄膜的高的粘合性和阻隔性使食品长期贮存而防止内容物的变质。如已经介绍过的那样，本发明还公开了所说的阻气复合薄膜用于包

- 25 装各种内容物包括上述食品、医药产品、电子部件等等。
- 对由本发明的薄膜制得的包装用品的形状没有特别的限制。所说的包装用品能被用作固体物质的包(包装)或液体物质的包(包装)。含有食品的包可以直接经过蒸锅处理或微波加热来加工。

- 30 本发明的包装材料被用于各种包装样式包括容器如包或袋、杯、管、标准包、盘、等等；罩或覆盖物；sake、酱油、mirin、油、牛奶、软饮料等等的纸包装的衬里。

本发明的阻气复合薄膜是一种由粘固涂层、无机层、含硅烷偶联剂的阻隔树脂组合构成的，该阻气复合薄膜能明显地提高阻气性和底膜层与无机薄层之间的粘合强度。甚至在当外部机械力例如弯曲或揉皱或当薄膜被暴露于



- 5 高温和高湿的严酷条件下时,这种复合薄膜显示出良好的长期的阻气性并保持底膜层与无机薄层之间的良好的粘合性。甚至具有薄涂层的薄膜也能确保阻气性及其高的透明度。因此,所说的薄膜具有充分的透明度,可看清其内容物,并能长期保护或贮存食品、药物产品、精密电子部件或其他的内容物等等。
- 10 本发明的阻气复合薄膜能安全地应用于食品包装,因为含有印刷油墨或层合粘合剂(每一种被用于在阻隔树脂层上的印刷与层合)中的溶剂,很少透入到底膜中,因此残留溶剂量非常之低。

- 如果粘固涂层的树脂组分基本上与多异氰酸酯组分不反应的话,制得的粘固涂层是非粘性的并且不会形成粘连。因此,不仅粘固涂层组合物能被一
- 15 再使用,而且还能使薄膜平稳地进行收卷和复卷,由此提高了复合薄膜的生产率。

以下的实施例用来更详细地介绍本发明,这些实施例不应被解释为是对本发明范围的限制。

## 20 实施例

### 实施例 1 和 2

#### 粘固涂料组合物的制备

- 使用以下的粘固涂料组分制备粘固涂料组合物,相对于 100 份重量的氯乙
- 25 烯系共聚物(A1),将 100 份重量的多异氰酸酯化合物(B1)和 15 份重量的饱和聚酯树脂(C)与混合,以上各种物质均以干物质计,得到粘固涂料组合物。

(A1)氯乙烯系共聚物:

Denki Kagaku Kogyo 公司型号为 Denka 1000C, 氯乙烯-醋酸乙烯-马来酐共聚物;氯含量为 48.8%,平均聚合度为 430,玻璃化温度为 43℃,由马来酐得到的酸值为 10 mg KOH/g

- 30 (B1)多异氰酸酯化合物:

Nippon Polyurethane Industries, Ltd. 型号为 Colanate L, 一种甲苯二异氰酸酯-三羟甲基丙烷加合物;非挥发份为 75%重量,异氰酸酯含量为 12%

(C)饱和聚酯树脂:

Toyobo Co., Ltd., 型号为 Vylon 30SS, 一种包含作为主要组分的对

- 5 苯二甲酸和乙二醇的聚酯树脂,其数均分子量为 22000,玻璃化温度为 7℃,羟值为 4.8 mg KOH/g

### 涂布剂的制备

- 向 100 份重量的偏二氯乙烯系共聚物(商品名为赛纶树脂 F 216,由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造)添加 1.0 份重量的  $\gamma$ -环氧丙烷丙基三甲氧基硅烷(例如 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷)(商品名: TSL 8350, 由 Toshiba Silicone Co., Ltd. 制造). 混合物溶于甲苯/四氢呋喃的混合溶剂(重量比为 1/2)中而得到树脂浓度为 15%重量的用作阻隔树脂层的涂料组合物. 该偏二氯乙烯系共聚物是一种包含 85 mol %或更高的作为主要组分的偏二氯乙烯单体,和作为共聚单体的至少一种的选自丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸酯的物质.
- 15 甲基丙烯酸酯的物质.

- 在 12  $\mu\text{m}$  厚的双向取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PET)上,涂布上述的粘固涂料组合物以形成厚度为 0.3  $\mu\text{m}$  的干燥层. 在组合干燥后,在  $5 \times 10^{-3}$  托真空中,使用  $\text{SiO}_2$  作为蒸汽源,通过真空淀积淀积一层厚度为 500 埃氧化硅蒸汽淀积层作为无机层. 使用刮涂机将涂料组合物涂布在无机层上
- 20 以使干燥层的厚度为 0.5  $\mu\text{m}$ (实施例 1)或 2.5  $\mu\text{m}$ (实施例 2). 将所涂的薄膜在 105℃的炉内干燥 30 秒钟而形成阻隔树脂层. 于是得到复合薄膜.

### 实施例 3

- 向 100 份重量的偏二氯乙烯系共聚物(商品名: 赛纶树脂 F 216, 由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造)添加 1.0 份重量的  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷(例如 3-氯丙基三乙氧基硅烷)(商品名: TSL 8331, 由 Toshiba Silicone Co., Ltd. 制造). 将所得的混合物溶于甲苯/四氢呋喃(1/2 的重量比)的混合溶剂中而得到用于阻隔树脂层的具有 15 重量%树脂浓度的涂料组合物. 除了将涂料组合物涂布到无机层上面形成厚度为 2.5  $\mu\text{m}$  的干涂层外,复合薄膜以实施例 1 中的相同方式生产.
- 25 将涂料组合物涂布到无机层上面形成厚度为 2.5  $\mu\text{m}$  的干涂层外,复合薄膜以实施例 1 中的相同方式生产.

### 实施例 4

向 100 份重量的偏二氯乙烯系共聚物(商品名: 赛纶树脂 F 216, 由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造)添加 1.0 份重量的乙烯基三甲氧基硅烷(商品名: TSL 8311, 由 Toshiba Silicone Co., Ltd. 制造). 混合物溶于甲苯/四氢呋喃的混合溶剂(重量比为 1/2)中得到树脂浓度为 15%重量的用作阻隔树

5 脂层的涂料组合物。

以与实施例 1 中的相同方式生产复合薄膜, 不同的是在无机层上形成的涂料组合物的干燥层厚度为  $2.5\ \mu\text{m}$ 。

实施例 5

- 向 100 份重量的偏二氯乙烯系共聚物(商品名: 赛纶树脂 F 216, 由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造)添加 1.0 份重量的  $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷(商品名: TSL 8380, 由 Toshiba Silicone Co., Ltd. 制造), 将所得的混合物溶于甲苯/四氢呋喃(1/2 的重量比)的混合溶剂中得到树脂浓度为 15 重量%的用于阻隔树脂层的涂料组合物。

实施例 6

- 15 向 100 份重量的乙烯-乙醇共聚物(商品名: Soanol 30L, 由 Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd. 制造)添加 1.0 份重量的  $\gamma$ -环氧丙烷丙基三甲氧基硅烷(商品名: TSL 8350, 由 Toshiba Silicone Co., Ltd. 制造), 将所得的混合物溶于水/异丙醇(1/1 的重量比)的混合溶剂中得到用于阻隔树脂层的具有 12 重量%树脂浓度的涂料组合物。

- 20 以与实施例 1 中的相同方式制得复合薄膜, 不同的是在无机层上形成的涂料组合物的干燥层的厚度为  $4.0\ \mu\text{m}$ 。

实施例 7 和 8

使用以下的多异氰酸酯化合物作为粘固涂料组合物的组分代替实施例 1 中所用的多异氰酸酯化合物, 以与实施例 2 中的相同方式制得复合薄膜。

- 25 实施例 7:

(B2)多异氰酸酯化合物:

Nippon Polyurethane Industries, Ltd. 型号为 Colanate HL, 六亚甲基二异氰酸酯-三羟甲基丙烷; 非挥发份为 75%重量, 异氰酸酯含量为 15%

实施例 8:

- 30 (B3)多异氰酸酯化合物:

Huels AG, Bestanate T1890L, 一种异佛尔酮二异氰酸酯的三聚物, 非挥发份为 70%重量, 异氰酸酯含量为 12%

实施例 9

除了使用以下的粘固涂料组合物外, 以与实施例 2 中的相同方式制得具

5 有 2.5  $\mu\text{m}$  厚阻隔树脂涂层的复合薄膜。

粘固涂料组合物(以干物质计):

(A1)100 重量的实施例 1 的氯乙烯系共聚物

(B1)45 份重量的实施例 1 的多异氰酸酯化合物

(C)9 份重量的实施例 1 的饱和聚酯树脂

10 实施例 10

除了使用以下的粘固涂料组合物外, 以与实施例 2 中的相同方式制得具有 2.5  $\mu\text{m}$  厚阻隔树脂涂层的复合薄膜。

粘固涂料组合物(以干物质计):

15 (A2)100 重量的氯乙烯系共聚物 (Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd., 型号为 Denka 1000CM, 一种氯乙烯-醋酸乙烯-马来酸共聚物; 氯含量为 48.8%, 平均聚合度为 430, 玻璃化温度为 43  $^{\circ}\text{C}$ , 由马来酸得到的酸值为 10 mg KOH/g)

(B1)150 份重量的实施例 1 的多异氰酸酯化合物

(C)22.5 份重量的实施例 1 的饱和聚酯树脂

20 实施例 11

向 100 份重量的偏二氯乙烯系共聚物(商品名: 赛纶树脂 F 216, 由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造)添加 0.2 份重量的  $\gamma$ -环氧丙烷丙基三甲氧基硅烷(例如 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷)(商品名: TSL 8350, 由 Toshiba Silicone Co., Ltd. 制造)。将所得的混合物溶于甲苯/四氢呋喃(1/2 25 的重量比)的混合溶剂中而得到用于阻隔树脂层的具有 15 重量%树脂浓度的涂料组合物。

以与实施例 1 中的相同方式制备复合薄膜, 除了无机层上形成的涂料组合物的干涂层厚度为 2.5  $\mu\text{m}$  外。

实施例 12

30 向 100 份重量的偏二氯乙烯系共聚物(商品名: 赛纶树脂 F 216, 由 Asahi Chemical Industry Co., Ltd. 制造)添加 5.0 份重量的  $\gamma$ -环氧丙烷丙基三甲氧基硅烷(例如 3-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷)(商品名: TSL 8350, 由 Toshiba Silicone Co., Ltd. 制造)。将所得的混合物溶于甲苯/四氢呋喃(1/2 的重量比)的混合溶剂中而得到用于阻隔树脂层的具有 15 重量%树脂浓度的涂

5 料组合物。

以与实施例 1 中的相同方式提供复合薄膜,除了无机层上形成的涂料组合物的干燥层厚度为 2.5  $\mu\text{m}$  外。

实施例 13

- 除了使用以下的粘固涂料组合物外,以与实施例 2 中的相同方式制得具有 2.5  $\mu\text{m}$  厚阻隔树脂涂层的复合薄膜。

粘固涂料组合物(以干物质计):

(A1)100 份重量的实施例 1 的氯乙烯系共聚物

(B1)60 份重量的实施例 1 的多异氰酸酯化合物

实施例 14

- 除了使用以下的粘固涂料组合物外,以与实施例 2 中的相同方式制得具有 2.5  $\mu\text{m}$  厚阻隔树脂涂层的复合薄膜。

粘固涂料组合物(以干物质计):

(B1)60 份重量的实施例 1 的多异氰酸酯化合物

(C)9 份重量的实施例 1 的饱和聚酯树脂

20 实施例 15

以与实施例 1 中的相同方式生产复合薄膜,除了将实施例 1 的涂料组合物涂布到无机层上以形成厚度为 5  $\mu\text{m}$  的干燥层外。

实施例 16

- 以与实施例 1 中的相同方式生产复合薄膜,除了将实施例 1 的涂料组合物涂布到无机层上以制成厚度为 10  $\mu\text{m}$  的干燥层外。

实施例 17

除了使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  代替  $\text{SiO}_2$  作为蒸汽源,并在真空为  $5 \times 10^{-5}$  托真空下,通过蒸汽淀积形成 1000 埃的氧化铝蒸汽淀积无机层外,以与实施例 2 中的相同方式制成复合薄膜。

30 实施例 18

以与实施例 2 中的相同方式生产复合薄膜,除了使用厚度为 15  $\mu\text{m}$  的双轴向取向尼龙 6 薄膜(NY)取代聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PET)外。

实施例 19

以与实施例 2 中的相同方式生产复合薄膜,除了使用厚度为 20  $\mu\text{m}$  的双

5 轴向取向的聚丙烯(OPP)薄膜取向聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(PET)外。

比较例 1

在 12  $\mu\text{m}$  厚的双轴向取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的一面上, 使用  $\text{SiO}_2$  作为蒸汽源, 在真空为  $5 \times 10^{-3}$  托的真空下, 通过蒸汽淀积淀积一层厚度为 500 埃的氧化硅蒸汽淀积层作为无机层而得到复合薄膜。

10 比较例 2

在不使用硅烷偶联剂的条件下, 以与实施例 1 中的相同方式制得复合薄膜。

比较例 3

15 在不使用硅烷偶联剂的条件下, 以与实施例 2 中的相同方式制得复合薄膜。

比较例 4

除了使用以下的粘固涂料组合物和施加实施例 1 中制备的涂料组合物以形成 2.0  $\mu\text{m}$  厚的干燥层外, 以与实施例 1 中的相同方式制得具有阻隔树脂涂层的复合薄膜。

20 粘固涂料组合物(以干物质计):

(A)100 重量的实施例 1 的氯乙烯系共聚物

(C)9 份重量的实施例 1 的饱和聚酯树脂

比较例 5 和 6

25 以与实施例 2 中的相同方式生产复合薄膜, 除了使用下面的双组分可固化的聚氨酯粘合剂取代实施例 1 的粘固涂料组合物外。

比较例 5:

双组分可固化的聚氨酯粘合剂(AC1);

30 粘固涂料组合物包含(i)聚醚多羟基化合物(Toyo Morton Co., Adcoat AD76H5, 羟值为 38 mg KOH/g, 玻璃化温度为 20  $^{\circ}\text{C}$ )和(ii)多异氰酸酯组分(Toyo Morton Co., CAT - 10)

比较例 6:

双组分可固化的聚氨酯粘合剂(AC2);

一种粘固涂料组合物包含(i)100 份重量聚酯多羟基化合物(Toyo Morton Co. Ltd., Adcoat AD335AE, 羟值为 85 mg KOH/g, 玻璃化温度为 - 15  $^{\circ}\text{C}$ )和(ii)5

5 份重量的多异氰酸酯组分(Toyo Morton Co., CAT - 10)

比较例 7:

- 将 1.0 份重量的  $\gamma$ -环氧丙烷丙基三甲氧基硅烷(商品名: TSL 8350, 由 Toshiba Silicone Co., Ltd. 制造)添加到 100 份重量的实施例 1 中被用作粘固涂料组分的氯乙烯共聚物中(Denki Kagaku Kogyo Co., Ltd. Denka 1000C: 据说明书中的定义是一种本身没有阻隔性的树脂)(在表 2 中简称为“PVC”), 将混合物溶解在甲苯/四氢呋喃(重量比为 1/2)的混合溶剂中而制备树脂浓度为 15% 的涂料组合物。

将得到的涂料组合物涂布到无机层上以使干涂层厚度为  $2.5\ \mu\text{m}$  而得一种复合薄膜。

15 比较例 8

将 1.0 份重量的实施例 1 中所用的作为粘固涂料组合物的一种组分的多异氰酸酯化合物添加到 100 份重量的在实施例 1 中作为涂料组合物组分的偏二氯乙烯共聚物中, 然后将所得的混合物溶解在甲苯/四氢呋喃(重量比为 1/2)的混合溶剂中而制备树脂浓度为 15% 的涂料组合物。

- 20 除了将涂料组合物涂布到无机层上以形成  $2.5\ \mu\text{m}$  厚的干膜外, 以与实施例 1 中的相同方式制得复合薄膜。

在各实施例和比较例中得到的复合薄膜的透氧气率和透水蒸汽率是在以下的条件下测定的。为了评估由于外部力而引起的阻气性的变化还测定了在薄膜被手揉皱后的透氧气率和透水蒸汽率。

25 氧气渗透率:

其值是通过等压法在  $20\ ^\circ\text{C}$  65% R.H. 下测定的(仪器: Morcon's OXYTRAN TWIN), 单位为  $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\ \text{hr}$ 。

水蒸汽渗透率:

- 30 其值是用测试仪 Morcon's PERMATRAN W 200 在  $40\ ^\circ\text{C}$ , 90% R.H. 条件下测定的, 单位为  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\ \text{hr}$ 。

为了准备试样, 通过干层合法在涂层上设置热封合层。所说的热封合层是通过将层合粘合剂(Toyo Morton Co., Ltd., Adcoat AD - 810/CAT - RT 8, 一种双组分可固化的聚氨酯系粘合剂)施加在涂层上形成约  $2\ \mu\text{m}$  的干燥层, 并在其上涂布封合剂(Cenessea C153#40; Daicel Chemical Industries,

5 Co., Ltd., 厚度  $40\mu\text{m}$ ).

在 30 分钟的蒸锅处理前和后测定每一试样的氧气渗透率和水蒸汽渗透率.

结果列于表 1 ~ 4.



表 1

底膜	粘固层涂的 弹性模量 (N/mm <sup>2</sup> )	无 机 层			阻 隔 树 脂		
		种类	厚度 (A)	种	类	偶联剂量%	厚 度
实施例 1	PET	SiO	500	PVDC		1.0	0.5
实施例 2	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 3	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 4	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 5	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 6	PET	SiO	500	EVOH		1.0	4.0
实施例 7	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 8	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 9	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 10	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 11	PET	SiO	500	PVDC		0.2	2.5
实施例 12	PET	SiO	500	PVDC		5.0	2.5
实施例 13	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5
实施例 14	PET	SiO	500	PVDC		1.0	2.5

PET:聚对苯二甲酸乙二醇酯, NY:尼龙, OPP:聚丙烯,

PVDC:偏二氯乙烯共聚物, EVOH:乙烯-乙醇共聚物

表 1(续)

	氧 气 透 过 率(cc/m <sup>2</sup> ·24hrs.)		水 蒸 汽 透 过 率(g/m <sup>2</sup> ·24hrs.)	
	揉皱前	揉皱后	揉皱前	揉皱后
实施例 1	0.06	0.1	0.6	1.8
实施例 2	0.01	0.3	0.3	1.6
实施例 3	0.02	0.3	0.3	1.7
实施例 4	0.02	0.3	0.3	1.9
实施例 5	0.02	0.3	0.5	2.0
实施例 6	<0.01	0.3	0.9	2.3
实施例 7	0.1	0.3	0.3	0.5
实施例 8	0.2	0.5	0.4	0.8
实施例 9	0.1	0.3	0.7	1.9
实施例 10	0.2	0.6	0.8	2.0
实施例 11	0.04	0.4	0.3	2.0
实施例 12	0.06	0.5	0.4	2.4
实施例 13	0.3	0.7	0.6	1.1
实施例 14	0.8	1.3	2.3	3.4

表 2

底膜	粘固涂层的弹性模量 (N/mm <sup>2</sup> )	无机层 种类	无机层 厚度, 埃	阻隔树脂层, 种类	偶联剂的量%	阻隔树脂层 厚度(μm)
实施例 15	PET	SiO	500	PVDC	1.0	5.0
实施例 16	PET	SiO	500	PVDC	1.0	10
实施例 17	PET	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	PVDC	1.0	2.5
实施例 18	NY	SiO	500	PVDC	1.0	2.5
实施例 19	OPP	SiO	500	PVDC	1.0	2.5
比较例 1	PET	---	500	---	---	---
比较例 2	PET	SiO	500	PVDC	---	0.5
比较例 3	PET	SiO	500	PVDC	---	2.5
比较例 4	PET	---	500	PVDC	1.0	2.0
比较例 5	PET	AC1*	500	PVDC	1.0	2.5
比较例 6	PET	AC2**	500	PVDC	1.0	2.5
比较例 7	PET	SiO	500	PVC	1.0	2.5
比较例 8	PET	SiO	500	PVDC	1.0	2.5

PVC:氯乙烯系共聚物

AC1\*:双组分可固化的粘合剂(AC1)

AC2\*\*:双组分可固化的粘合剂(AC2)

比较例 8 的阻隔树脂层:使用多异氰酸酯取代硅烷偶联剂

表 2(续)

	氧气透过率(cc/m <sup>2</sup> .24 hrs)	氧气透过率(cc/m <sup>2</sup> .24 hrs)	水汽透过率(g/m <sup>2</sup> .24hrs)	水汽透过率(g/m <sup>2</sup> .24hrs)
	揉皱前	揉皱后	揉皱前	揉皱后
实施例 15	<0.01	0.3	0.1	1.0
实施例 16	<0.01	0.3	0.08	0.8
实施例 17	0.6	0.9	0.8	1.2
实施例 18	1.2	1.6	2.3	3.2
实施例 19	0.4	1.2	0.8	1.8
比较例 1	2.3	15.2	2.8	16.0
比较例 2	0.03	0.6	0.2	3.6
比较例 3	0.01	0.7	0.6	1.8
比较例 4	0.3	0.4	0.4	2.0
比较例 5	1.3	----	>20	----
比较例 6	0.3	2.3	0.6	2.8
比较例 7	2.3	4.8	2.3	5.6
比较例 8	0.03	0.3	0.6	2.3

表 3

	蒸锅处理前		蒸锅处理前		蒸锅处理后		蒸锅处理后	
	粘合强度 (g/15mm)	O <sub>2</sub> -TR (cc/m <sup>2</sup> .24hr)	WV-TR (g/m <sup>2</sup> .24hrs)	粘合强度 (g/15mm)	O <sub>2</sub> -TR (cc/m <sup>2</sup> .24hr)	WV-TR (g/m <sup>2</sup> .24hrs)	O <sub>2</sub> -TR (cc/m <sup>2</sup> .24hr)	WV-TR (g/m <sup>2</sup> .24hrs)
实施例 1	320	0.1	0.3	280	0.7	2.3		
实施例 2	250	0.04	0.3	290	0.6	1.2		
实施例 3	260	0.03	0.3	270	0.7	1.3		
实施例 4	200	0.03	0.3	230	0.8	1.3		
实施例 5	240	0.03	0.4	210	0.7	1.5		
实施例 6	230	0.03	0.5	200	1.3	2.8		
实施例 7	380	0.1	0.3	420	0.3	0.8		
实施例 8	420	0.2	0.4	520	0.3	0.9		
实施例 9	170	0.1	0.8	150	0.8	1.9		
实施例 10	180	0.4	0.6	170	1.0	2.8		
实施例 11	250	0.1	0.4	210	0.7	1.8		
实施例 12	230	0.1	0.5	190	0.6	1.7		
实施例 13	290	0.3	0.6	265	3.9	6.3		
实施例 14	280	0.8	2.3	90	3.1	6.8		

O<sub>2</sub>-TR: 氧气透过率

WV-TR: 水蒸汽透过率

表 4

	蒸锅处理前 粘合强度 (g/15mm)	蒸锅处理前 O <sub>2</sub> --TR (cc/m <sup>2</sup> .24hr)	蒸锅处理前 WV--TR (g/m <sup>2</sup> .24hrs)	蒸锅处理后 粘合强度 (g/15mm)	蒸锅处理后 O <sub>2</sub> --TR (cc/m <sup>2</sup> .24hr)	蒸锅处理后 WV--TR (g/m <sup>2</sup> .24hrs)
实施例 15	230	0.04	0.3	210	0.4	1.8
实施例 16	240	0.03	0.2	200	0.3	1.4
实施例 17	180	0.6	0.8	230	1.7	2.1
实施例 18	250	1.2	2.3	280	2.4	2.9
实施例 19	230	0.4	0.8	---	---	---
比较例 1	---	---	---	---	---	---
比较例 2	150	0.2	0.4	<10	0.7	5.6
比较例 3	210	0.1	0.3	<10	0.6	3.6
比较例 4	<10	0.2	0.4	25	3.4	9.4
比较例 5	210	10	>20	---	---	---
比较例 6	<10	0.6	0.7	---	---	---
比较例 7	150	1.8	1.8	10	6.8	10.6
比较例 8	210	0.1	0.4	10	2.8	6.4

O<sub>2</sub>--TR: 氧气透过率

WV--TR: 水蒸汽透过率

Figure 1. Schematic diagram of the experimental setup.

	组分(A)	组分(B)	组分 (C)
实施例 20	100	30	9
实施例 21	100	60	6
实施例 22	100	60	3
实施例 23	100	75	11.3
实施例 24	100	150	22.5
实施例 25	100	300	45

表 5

	粘固涂料组合物	粘固涂料组合物	粘固涂料组合物	粘固层的弹性模量
	组分(A)	组分(B)	组分(C)	
实施例 2	100	100	15	$5.2 \times 10^1$
实施例 9	100	45	9	$4.8 \times 10^1$
实施例 20	100	30	9	$4.2 \times 10^1$
实施例 21	100	60	6	$5.4 \times 10^1$
实施例 22	100	60	3	$2.0 \times 10^2$
实施例 23	100	75	11.3	$7.3 \times 10^1$
实施例 24	100	150	22.5	$4.8 \times 10^1$
实施例 25	100	300	45	$2.8 \times 10^2$

表 5(续)

	蒸锅处理前			蒸锅处理后		
	粘合强度 (g/15mm)	O <sub>2</sub> -TR (cc/m <sup>2</sup> · 24hrs)	WV-TR (g/mm <sup>2</sup> · 24hrs)	粘合强度 (g/15mm)	O <sub>2</sub> -TR (cc/m <sup>2</sup> · 24hrs)	WV-TR (g/mm <sup>2</sup> · 24hrs)
实施例 2	315	0.1	0.3	290	0.8	1.3
实施例 9	405	0.1	0.8	235	3.2	8.2
实施例 20	375	0.5	1.2	195	3.0	7.4
实施例 21	375	0.1	0.3	260	0.8	1.8
实施例 22	325	0.8	1.4	260	4.8	7.3
实施例 23	370	0.2	0.4	255	4.4	8.2
实施例 24	315	0.2	0.5	230	0.5	0.7
实施例 25	220	2.0	4.8	----	3.3	7.3

O<sub>2</sub> - TR: 氧气透过率

WV - TR: 水蒸汽透过率